

AlOOH 对 Al_2O_3 直接凝固注模成型坯体 强度等性能影响*

谢志鹏 杨金龙 黄 勇
(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)
Will J Gauckler L J
(Swiss Federal Institute of Technology, Zurich)

摘 要

为了改善直接注模成型(DCC)氧化铝的坯体性能,在 Al_2O_3 -DCC过程中加入AlOOH,本文详细研究了 Al_2O_3 +AlOOH体系的湿坯性能、干燥行为及烧结致密化过程.结果表明,少量AlOOH加入可显著提高 Al_2O_3 的湿坯抗压强度和弹性模量.当AlOOH体积含量<3.0%时,对干燥过程没有影响.干燥坯体经无压烧结后可获得烧结密度达 $3.97\text{g}/\text{cm}^3$ (99.7%TD)、显微结构均匀的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相.

关键词 直接凝固注模成型, 氧化铝, AlOOH

1 引言

作为近净尺寸胶态原位凝固成型技术的 Al_2O_3 -DCC,可获得密度非常均匀的坯体,制备出高可靠性(韦伯模数达47)和截面厚薄不同、形状复杂的陶瓷部件,如发动机涡轮转子、人工关节等^[1~3].然而DCC作为一种湿法成型技术,其湿坯强度对于脱模过程和实际应用都是一个重要参数.由于 Al_2O_3 -DCC通过酶催化尿素分解产物使浆料pH值移至等电点(IEP),在Van der Waals(范氏)吸引力下达到凝固,且没有体积收缩,其湿坯强度相对较低(与Injection molding和Gelcasting比较).文献[4]已报道AlOOH添加对 Al_2O_3 -DCC动电特性、流变性、催化凝固过程的影响,本文将重点研究AlOOH加入后对凝固坯体结构和性能的改善,如湿坯强度和弹性模量.同时考察因坯体内部结构变化而引起的不同干燥行为,最后分析烧结过程中 $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对致密化过程及最终显微结构的影响.

2 实验过程与方法

2.1 实验材料

实验用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、AlOOH、尿素(Urea),尿素酶(Urease)与文献[4]相同.为了比较,同时制备 Al_2O_3 和 Al_2O_3 +AlOOH坯体,坯体的固相体积分数均为57%,其DCC工艺过程如图1所示.

2.2 实验方法

湿坯强度测定在美国Instron 8563试验机上进行(测量精度为示值的0.5%),压头速度为 $0.03\text{mm}/\text{s}$,湿坯试样为 $\phi 20 \times 40\text{mm}$ 圆柱体,每组样品数为5根.测量前试样须保护在封闭的模具内(见图2),避免坯体暴露在空气中引起干燥而带来误差.此外,圆柱试样要求上下端

* 1996年9月19日收到初稿,11月25日收到修改稿

面平整、光洁和高的平行度. 才能得到准确的应力-应变曲线. 由曲线可确定湿坯抗压强度 $\sigma^{[5]}$. 并由公式 $\sigma = E \times \epsilon$, 从 σ/ϵ 求得弹性模量 E .

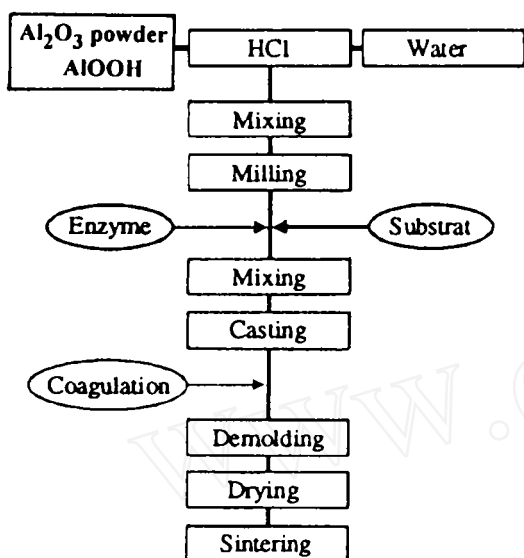


图 1 直接凝固注模成型工艺过程示意图

Fig.1 The process flow of direct coagulation casting

3 结果和讨论

图 3 示出由 Instron 8563 试验机测得湿坯试样在压头负载下典型的应力-应变曲线, 坯体具有明显的弹性阶段和屈服点. 可由该曲线转折处双切线交点对应的应力确定屈服点, 即为试样达到破坏的抗压强度. 该强度反应了湿坯内部胶粒形成的网络结构抵抗外力破坏的能力, 从图中确定的应力 σ 和应变 ϵ 求得坯体的弹性模量.

由上述方法得到的湿坯抗压强度随 AlOOH 加入量不同的变化曲线如图 4 所示, 其特征是坯体强度随 AlOOH 含量呈线性增长, 当 AlOOH 加入量为 3vol%, 即坯体固相组成为 3vol%AlOOH+97vol%Al₂O₃, 湿坯强度达 0.022MPa, 比单一 Al₂O₃ 湿坯强度 (约 0.01MPa) 增长一倍. 同样, 坯体弹性模量随 AlOOH 加入呈类似增长, 由 0.1MPa 达到 0.18MPa, 这对坯体脱模和工艺操作是十分有利的.

干燥所用坯体为 $\phi 20 \times 40$ mm 圆柱试样, 其 AlOOH 固相体积分数含量为 0、0.5%、1%、2%、3%、5%. 干燥过程于下述不同条件下进行:

1. 电热烘箱内直接干燥, 温度恒定 50°C, 无湿度控制;
 2. 室温环境下自然干燥, 温度约 25°C, 相对湿度 25%~35%;
 3. 温度、湿度可控制的干燥箱内.
- 在干燥过程中定时测量坯体重量变化, 并计算残留水份或水份排除的百分含量, 同时观察试样表面裂纹产生情况. 干燥后坯体内孔隙尺寸及分布采用压汞法测定.

干燥试样烧结采用硅钼棒炉进行无压烧结, 于 1520°C 保温 2h. 密度采用 Archimede 排水法测定. 显微结构分析的试样经切片、抛光后在 1450°C 热腐蚀 2h, 在 JSM-6400 Scanning Microscope 进行显微结构观察, 晶粒尺寸大小采用线截距法测定.

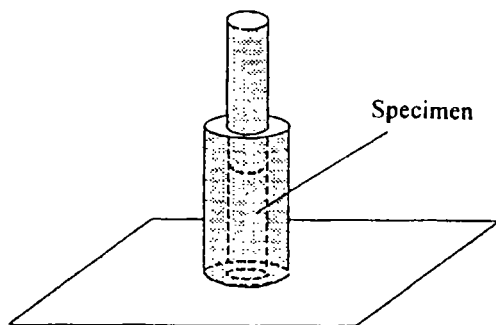


图 2 用于强度测试的坯体试样

Fig.2 Wet body specimen for measurement of green strength

图 5、6 分别示出单一 Al_2O_3 和加入 5vol% AlOOH 后坯体在三种不同条件下的干燥曲线, 即坯体内水份排出与干燥时间关系, 显然在同一条件下加入 AlOOH 后, 干燥速率减小, 尤其是在干燥第一阶段—恒速阶段(对应水份排除量达 90%). 表 1 示出上述样品的开裂情况, 当 $\text{AlOOH} < 3\text{vol}\%$, 任何干燥制度下均无开裂, 通过保护采用 95% 和 30% 两个湿度阶段的干燥可使含 3vol% AlOOH 的坯体避免开裂, 但含 5vol% AlOOH 坯体仍发生开裂.

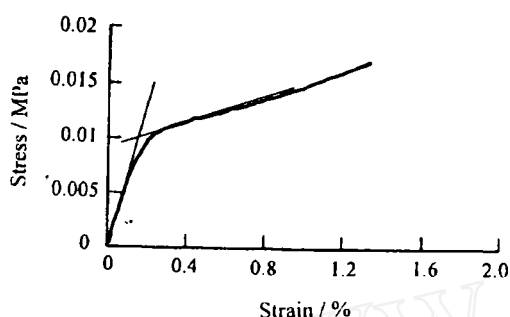


图 3 坯体典型的应力-应变曲线

Fig.3 Typical stress-strain curves of green body after coagulation

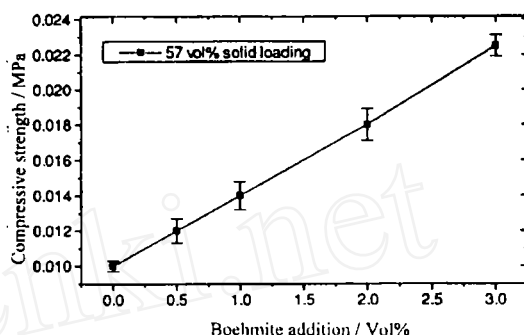


图 4 湿坯抗压强度随 AlOOH 加入量的变化

Fig.4 Wet green compressive strength varies with boehmite addition

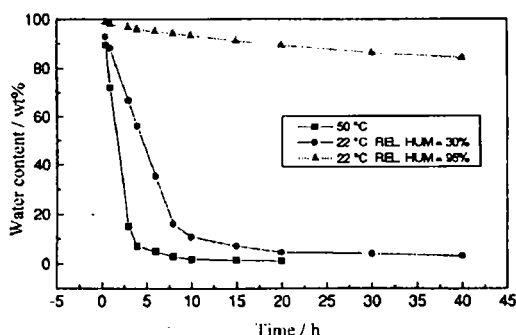


图 5 不同干燥条件下氧化铝坯体水份含量随时间的变化

Fig.5 Water content in alumina green body varies with time at different drying processes

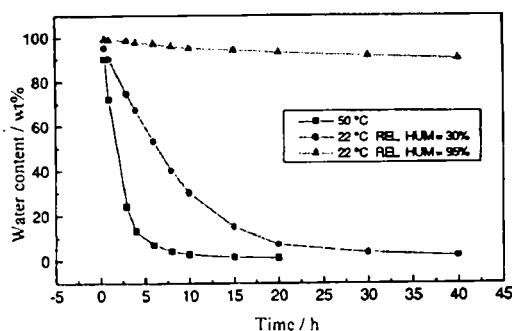


图 6 不同干燥条件下 (95vol% Al_2O_3 +5vol% AlOOH) 坯体中水份含量随时间的变化

Fig.6 Water content in the green body (95vol% Al_2O_3 +5vol% AlOOH) varies with time at different drying processes

从干燥理论分析, 开裂是热应力的结果, 产生于温差干燥应力和毛细管压力^[6,7], 在同样干燥过程中, 温差应力相同, 但毛细应力却因坯体内部结构不同而不同. 当干燥初期的恒速阶段结束时, 即在临界点处, 液体在表面蒸发的弯月面进入孔隙, 其半径减小, 可由下式决定:

$$r = -a / \cos\theta \quad (1)$$

式中: a 为毛细半径, θ 为液固接触角, 相应的毛细管力为:

$$P = -2\gamma_{LV} / r = 2\gamma_{LV} \cos\theta / a \quad (2)$$

压汞法测得加入 5vol% AlOOH 后坯体孔隙尺寸由 39nm 减小至 31nm, 即上式 (2) 中 a 减小, 毛细压力 P 显著增大, 当毛细压力 P 大于结构网络强度, 开裂就会发生. 此外, 若考虑到

孔隙分布,从显微结构模型(见图7)分析,干燥达到临界点后,大的孔隙首先被蒸发,毛细管张应力压缩更小孔隙产生局部应力,而使坯体网络破坏.即产生干燥开裂.上述分析表明,孔隙减小,毛细应力增大是产生开裂的主要原因.而毛细应力增大和开裂又主要发生在临界点处.为此,在临界点处通过控制湿度和温度来减缓毛细应力发展,设计两种干燥制度,其区别在于达到临界点时,一种情况下相对湿度为30%,另一种在60%左右.图8示出其干燥曲线,结果表明,若相对湿度控制在60%左右,可避免干燥开裂.

表1 在不同干燥制度下, AlOOH 含量不同的坯体开裂情况

Table 1 Crack risk of green body with various amount of AlOOH at different drying systems

Amount of AlOOH in green bodies/vol%	50°C, Rel. Hum. ~5% in drying chamber	22°C, Rel. Hum. ~30% in ambient	22°C, Rel. Hum. ~95%+ 22°C, Rel. Hum. ~30%
0	No crack	No crack	No crack
0.5	No crack	No crack	No crack
1.0	No crack	No crack	No crack
2.0	No crack	No crack	No crack
3.0	Crack	No crack	No crack
5.0	Crack	Crack	Crack

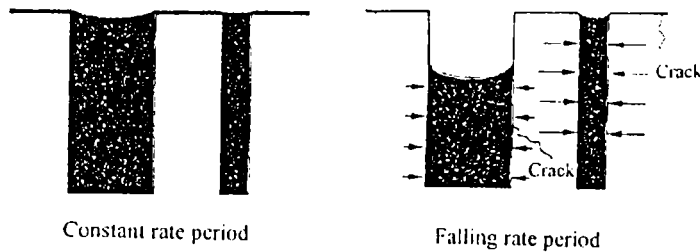


图7 导致干燥开裂的显微结构模型

Fig.7 Illustration of microscopic model for drying crack

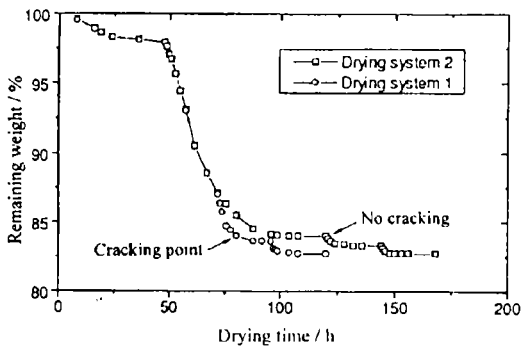


图8 两种干燥制度下坯体重量随干燥时间的变化

Fig.8 Remaining weight varies with time during two drying systems

烧结过程中,坯体中的 AlOOH 发生下列变化^[8]:

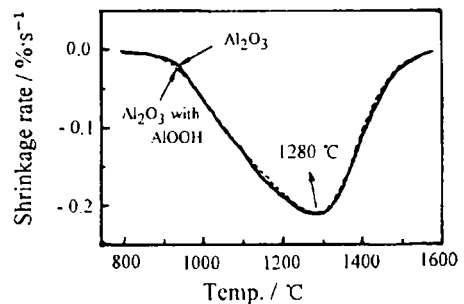
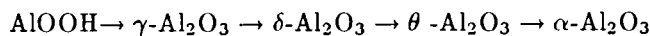


图9 氧化铝及含有 AlOOH 试样烧结行为
Fig.9 Sintering behaviour of alumina with or without boehmite

DTA 差热分析测得实验用 AlOOH 在 430°C 分解为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1200°C 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 烧结致密化过程可用热膨胀仪测量坯体收缩情况. 图 9 示出单一 Al_2O_3 和加入 5vol% AlOOH 后烧结行为, 即烧结收缩速率 (Shrinkage rate) 随时间的变化, 可见两者之间几乎没有区别. 这表明有限的 AlOOH 加入及其相转变并不影响坯体致密化过程. 表 2 列出 AlOOH 加入量不同时对烧结收缩及最终密度的影响. 当 AlOOH 加入后收缩略有增大, 这是由于 AlOOH 的分解和相变所致. 对所有试样, 烧结密度均达到 $3.970\text{g}/\text{cm}^3$, 即相对密度 99.7%. 当 AlOOH 添加量为 5vol%, 密度略有增大, 为 $3.972\text{g}/\text{cm}^3$. 从 SEM 观察可见, 加入 AlOOH 前后均具有类似均匀的显微结构, 其平均粒径大小相当、约为 $2.8\mu\text{m}$. 据分析认为 AlOOH 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生长过程中, 多以组份中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 细晶粒为晶种而生长^[8]. 图 10 为纯 Al_2O_3 烧结后典型的显微结构. 作为在 Al_2O_3 中加入 AlOOH 提高脱模湿坯强度的一个应用实例, 图 11 示出脱模后, 经干燥、烧结的高精度 Al_2O_3 齿轮.

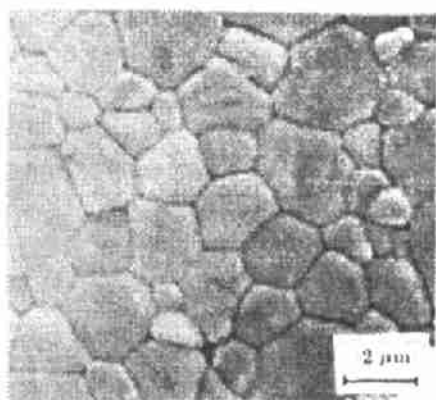


图 10 试样烧结后的显微结构

Fig.10 Microstructure of sintered-alumina samples

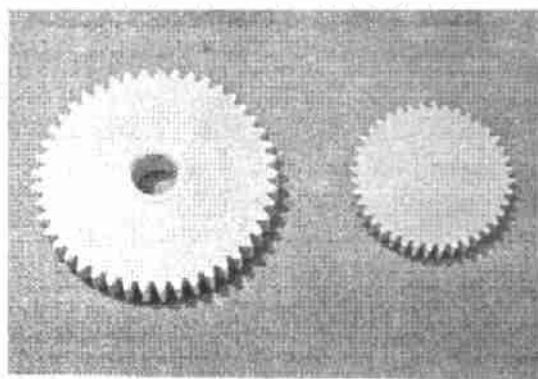


图 11 Al_2O_3 中添加 AlOOH 由直接凝固成型制备的陶瓷齿轮

Fig.12 Ceramic gears produced by DCC of alumina with boehmite

表 2 AlOOH 不同加入量对烧结线收缩及致密的影响
Table 2 Effects of various amount of AlOOH on sintering linear shrinkage and final density

Amount of AlOOH in green bodies/vol%	Shrinkage in radial /%	Final density $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0	15.5	3.970
1.0	15.6	3.970
2.0	15.8	3.970
3.0	15.9	3.971
5.0	16.1	3.972

4 结论

1. 添加 AlOOH 的 Al_2O_3 -DCC, 可显著提高浆料固化后的生坯强度, 增强网络结构, 当 AlOOH 加入量从 0~3vol%, 湿坯抗压强度从 0.01MPa 增大至 0.022MPa , 提高一倍以上. 这对于胶态原位凝固成型复杂形状陶瓷坯体的脱模等工艺过程尤为有利.

2. 当 AlOOH 添加量 $< 3\text{vol}\%$, 并不影响 Al_2O_3 坯体的干燥过程. 可在室温环境或烘箱内直接干燥而不发生开裂和变形. 当 $\text{AlOOH} \geq 3\text{vol}\%$, 特别是 $5\text{vol}\%$ 时, 干燥过程中控制湿度和温度是必要的, 特别是在临界点附近, 否则容易产生开裂. 这是由于填充在 Al_2O_3 间隙的 AlOOH , 使坯体孔隙尺寸减小、毛细应力增大所致.

3. 坯体中有限的 AlOOH 的分解和相转变不影响烧结致密化过程, 其最大烧结收缩速率约在 1280°C . 密度达到 $3.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 (相对密度为 99.7%). SEM 分析显示 AlOOH 加入前后具有类似均匀的显微结构, 平均颗粒尺寸约为 $2.8\mu\text{m}$.

参 考 文 献

- 1 Graule T J, Baader F H, Gauckler L J. *Scientific Forum, DKG*, 1994, 71 (6): 317.
- 2 Baader F H, Graule T J, Gaudkler L J. *Charting the Future*, 1995. 1609.
- 3 Will J, Xie Z P, Gauckler L J. *Proceeding of Materials Science and Technology in Germany*, 1996, in press.
- 4 谢志鹏, 杨金龙, 黄 勇等. 无机材料学报, 1997, 12 (5): 675.
- 5 Christian Keller. *Mechanische Eigenschaften Nasser, DCC Gegossener Al_2O_3 Grunr-orper. Diplomarbeit*, 1995, ETH Zurich (in German).
- 6 Simplins P G, Johnson D W, Fleming D A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72 (10): 1816.
- 7 Scherer G W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (1): 3.
- 8 Kumagal M, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 68 (9): 500.

The Effect of Boehmite on Wet Green Strength for Direct Coagulation Casting of Alumina

XIE Zhipeng YANG Jinlong HUANG Yong

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Will J Gauckler L J

(Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland)

Abstract

In order to improve wet strength of DCC-green bodies boehmite sols were added into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspensions. In the present paper, the properties of wet green bodies, drying behaviours and densification process of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ system were studied. The results indicated that wet compressive strength and modulus could be largely increased with a small amount of boehmite addition. As the solid loading of boehmite is less than $3\text{ vol}\%$ there is no influence for drying process. The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics with very high sintered densities of $3.97\text{ g}/\text{cm}^3$ (99.7% TD) and homogeneous microstructure could be achieved after sintering.

Key words direct coagulation casting, alumina, boehmite